

## НОВЫЕ СВЕРХМОЩНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

М. Б. Талавар, Р. Сивабалан, С. Н. Астана, Х. Сингх

Лаборатория исследований высокоэнергетических материалов, 411021 Пуна, Индия  
mbtalawar@yahoo.com

Выполнен обзор результатов последних работ в области создания перспективных высокоэнергетических материалов. Особое внимание обращено на гомолептические полиазотистые соединения. Возможность существования полиазотистых соединений не только как короткоживущих промежуточных продуктов, но и в виде устойчивых отдельных молекул была предсказана во многих квантово-химических исследованиях. Несмотря на теоретические построения, в настоящее время помимо хорошо зарекомендовавшего себя иона  $N_3^{1-}$ , открытого почти 100 лет назад, экспериментально изучено лишь несколько полиазотистых ионов. Экстраординарная способность этих экологически безопасных молекул к выделению большого количества энергии по сравнению с гексанитрогексаазазоизовюрцитаном (CL-20) и октанитрокубаном (ONC), самыми мощными на данный момент и на ближайшее будущее высокоэнергетическими материалами, стимулировала воображение инженеров и технологов, специализирующихся в области ракетных топлив и взрывчатых веществ. Исследования возможности существования других перспективных полиазотистых соединений проводятся во многих научных центрах. За последнее время установлены важные ключевые синтоны/строительные блоки:  $Mg(N_5)_2$ ,  $N_5^{1+}SbF_6^{1-}$ ,  $N_5^{1+}SbF_{11}$ ,  $N_5^{1+}$ ,  $N_5^{1+}SnF_6$  и  $N_5^{1+}Sn(CF_3)_4$ . После их обнаружения научное сообщество, работающее в области исследования высокоэнергетических материалов, находится на пороге открытия еще большего количества полиазотистых соединений. Во всем мире ученые строят амбициозные планы по синтезу  $N_{60}$ . В этой молекуле, если ее удастся синтезировать, будет запасена огромная энергия, при этом она будет еще и экологически безопасной.

Ключевые слова: полиазотистые соединения, высокоэнергетические материалы.

## ВВЕДЕНИЕ

Увеличение роли искусственных спутников для развития средств связи и освоения космоса, а также существование претенциозных программ с использованием космического корабля многоразового использования «Шаттл» привели к тому, что область применения ракетных топлив значительно расширилась: интересы переместились из оборонного сектора в космический. В то же время взрывчатые вещества теперь находят дополнительное применение в таких специфических областях, как плакирование металлов, горное дело и снос ветхих зданий. Кроме того, рассматриваются варианты использования топлив и взрывчатых веществ в качестве чистых источников для выработки электроэнергии. Значительное расширение сферы использования топлив вывело на первый план проблему экологической безопасности. Задачи по увеличению разрушительной силы боеголовок обусловили заинте-

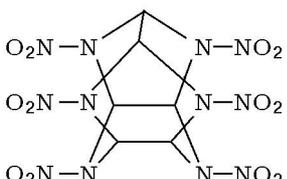
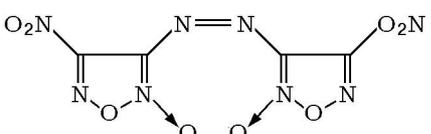
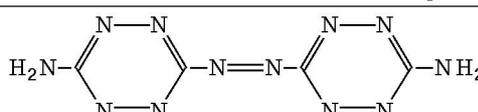
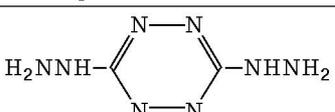
ресованность в материалах с высоким энерго-содержанием. Масштабные проекты, реализованные по всему миру за последние два десятилетия, вывели на первые роли абсолютно новый спектр высокоэнергетических материалов. Таким образом, в отрасли производства твердых топлив, взрывчатых веществ и пиротехники наступила новая эра высокоэнергетических материалов. Революция в технологиях синтеза и производства открыла возможности создания материалов с высоким энергосодержанием, которые несколько лет назад представляли исключительно теоретический интерес.

## ГЛОБАЛЬНЫЙ СЦЕНАРИЙ

Смесевые топлива на основе перхлората аммония (ПХА) и смесевые модифицированные двухосновные пороха могут быть смещены с занимаемых ими в настоящее время ведущих позиций в связи с появлением экологически безопасных окислителей — динитрамида аммония (ADN) [1, 2] и нитроформата гидразина (HNF) [3, 4]. Теплота образования этих окислителей ( $-151$  и  $-71$  кДж/моль соответствен-

М. В. Talawar, R. Sivabalan, S. N. Asthana, H. Singh.  
High Energy Materials Research Laboratory, Pune-411021,  
India.

Таблица 1

Современные высокоэнергетические материалы	
Новые окислители и высокоэнергетические материалы	
$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{N}^- \text{NH}_4^+ \\ \diagup \\ \text{O}_2\text{N} \end{array}$ <p><b>ADN</b></p>	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} - \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{H} \end{array} - \text{H} \right]^+ \left[ \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\   \\ \text{C} - \text{NO}_2 \\   \\ \text{NO}_2 \end{array} \right]^-$ <p><b>HNF</b></p>
 <p><b>CL-20</b></p>	 <p><b>DNAF</b></p>
Энергетические связующие	
$\text{HO} - \left[ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} \\   \\ \text{CH}_2\text{N}_3 \end{array} \right]_n - \text{H}$ <p><b>GAP</b></p>	$\text{H} - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{N}_3 \\   \\ \text{O} - \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{N}_3 \end{array} \right)_n - \text{OH}$ <p><b>PolyBAMO</b></p>
$\text{H} - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} - \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{N}_3 \end{array} \right)_n - \text{OH}$ <p><b>PolyAMMO</b></p>	$\text{H} - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{N}_3 \\   \\ \text{O} - \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{N}_3 \end{array} \right)_n \left( \text{O} - (\text{CH}_2)_4 \right)_m - \text{OH}$ <p><b>BAMO - THF</b></p>
$\text{H} - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} - \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array} \right)_n - \text{OH}$ <p><b>PolyNMMO</b></p>	$\text{HO} - \left[ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} \\   \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array} \right]_n - \text{H}$ <p><b>PGN</b></p>
Энергетические пластификаторы	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{l} \text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3 \\ \text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3 \\ \text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3 \\ \text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3 \end{array}$ <p><b>BDNPF/A</b></p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CHONO}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$ <p><b>TMETN</b></p>
Высокоазотные энергетические материалы	
 <p><b>DAAT</b></p>	 <p><b>DHTz</b></p>
 <p><b>Тетразольные соединения</b></p>	$\text{R}^+ : \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{гуанидин}, \text{триаминогуанидин}, \text{гидразин}$

но) выше, чем у ПХА. Поэтому, несмотря на более низкий баланс по кислороду, на их основе можно создать топлива с удельным импульсом, превышающим 260 с. Кроме того, в отличие от нитраминов, вблизи поверхности горения этих веществ протекают сильноэкзотермические реакции, которые обеспечивают эффективный подвод тепла из газовой фазы, увеличивающий скорость горения. ADN был синтезирован в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ, Москва) в 70-х годах XX века, и впоследствии топлива на основе ADN были запущены в России в серийное производство. Работы по нитроформату гидразина проводились главным образом в Нидерландах (Prins Maurits Laboratory). Сегодня это вещество производится в Нидерландах компанией Aerospace Propulsion Products (APP) в количестве 300 кг в год (табл. 1).

Азидополимеры, особенно глицидилазид-полимер (GAP) [5, 6] и сополимеры диазидометилоксетана (BAMO) [7], стремительно вошли в область создания новых твердых ракетных топлив. Замена полибутадиенового каучука, наиболее часто используемого в настоящее время связующего, этими энергетическими материалами приведет к увеличению удельного импульса топлива. Поли-3-нитратометил-3-метилоксетан (PNMMO) [8] и полиглицидилнитрат (PGN) [9] также активно обсуждаются в качестве связующих при проектировании перспективных топливных систем. Тем не менее, требуется еще решить проблему их стабильности. Соплимер BAMO и нитратометилметилоксетана (NMMO), являясь энергетическим термопластичным эластомером [7, 10], нашел широкое применение в области создания литьевых смесевых ракетных топлив, а также прессованных взрывчатых веществ. Ди(2,2-динитропропил)формаль/ацеталь (BDNPF/A) [11, 12] и триметилолэтантринитрат (TMETN) [13] также получили известность как эффективные энергетические пластификаторы для ракетных топлив. Структурные формулы современных высокоэнергетических материалов представлены в табл. 1.

## НОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ

Полициклические вещества, содержащие взаимосвязанные, плотно упакованные атомы, называются каркасными соединениями. Они представляют огромный интерес для

технологов, специализирующихся в области высокоэнергетических материалов. Превращение полициклических соединений в нитро/нитрато/нитраминпроизводные приводит к созданию мощных энергетических веществ с высокой плотностью и большим количеством запасенной энергии. Однако прямое нитрование исходных каркасных углеводородов не дает желаемого результата. Оно приводит к образованию побочных продуктов и часто к разрушению тщательно выстроенной каркасной структуры. Эти трудности привели в свое время к твердому убеждению, что каркасные соединения, например, гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20), не найдут широкого практического применения. Тем не менее, новые способы нитрования и специально подобранные нитрующие реагенты, а также выбор условий реакции позволили осуществить синтез CL-20 в масштабе опытного производства (после проведенного в конце 1990-х годов лабораторного синтеза [14]). CL-20 может превзойти тетранитротетраметиленициклооктан (октоген) по скорости детонации. Ожидается, что CL-20 будет содержать на 14 % больше энергии, чем октоген. Технологический прорыв [15] в этом направлении дал толчок к исследованию другого привлекательного высокоэнергетического вещества — октанитрокубана (ONC).

В начале 1980-х годов октанитрокубан был предложен как перспективный энергетический материал [16, 17]. Статистические и вычислительные методы предсказывают плотность ONC в диапазоне  $2,1 \div 2,2$  г/см<sup>3</sup>, при этом он имеет превосходный кислородный баланс. В недавно опубликованных исследованиях [18] его теплота образования оценивается в 594 кДж/моль, что выше теплоты образования гексанитробензола (HNB, 200 кДж/моль). Энергосодержание HNB снижено на энергию стабилизации ароматической системы, тогда как в ONC энергосодержание увеличено благодаря потенциальной энергии деформации кубана. Теоретически рассчитанная скорость детонации ONC составляет  $\approx 10$  км/с.

В действительности, сообщение о синтезе кубана и дигомокубана опубликовано сравнительно давно, еще в 1966 г. [19]. Работа над трудной задачей по нитрованию кубанов до нитрокубанов привела к тому, что в процессе исследования было сделано несколько открытий, возвещающих новые перспективы в химии. Передовой фотохимический ме-

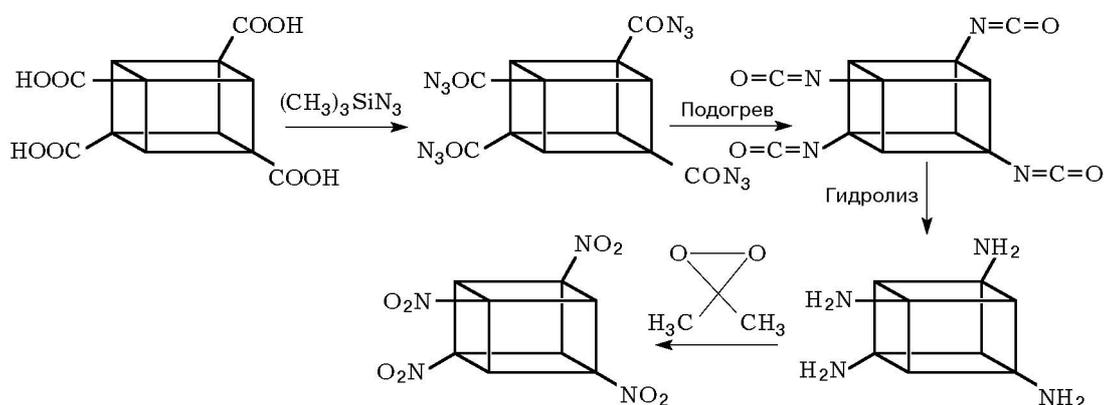


Схема 1

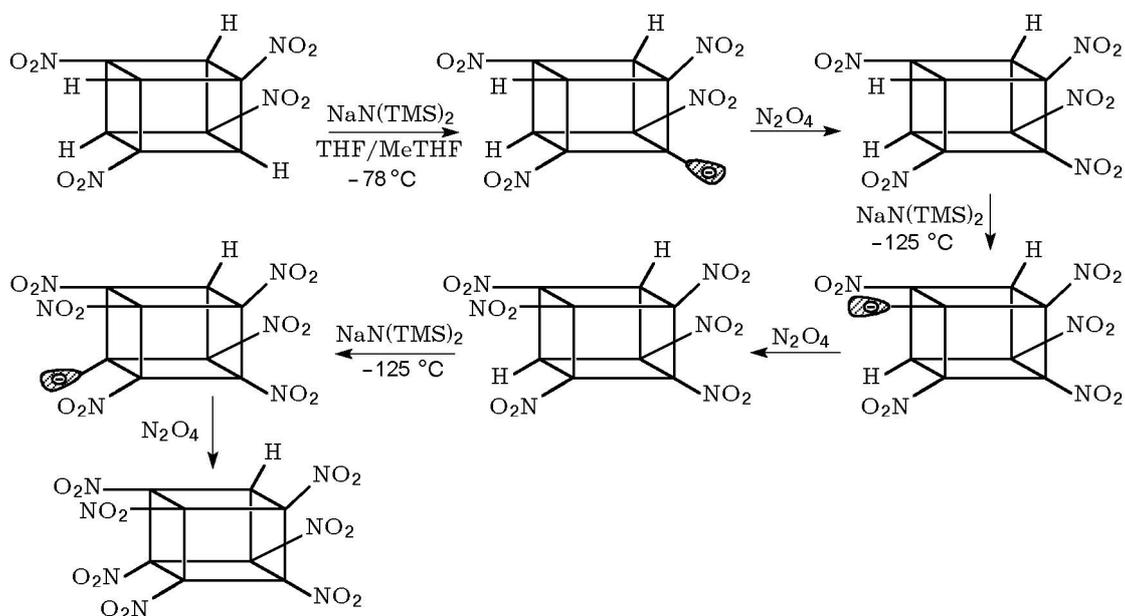


Схема 2

тод, развитый в работах [20, 21], был заимствован для получения хлорангидрида 2,4,6,8-тетракарбонкубановой кислоты. Для превращения последнего в соответствующий изоцианат, который при окислении диметилдиоксираном дает 2,4,6,8-тетранитрокубан (TNC), была использована хорошо известная перегруппировка Курциуса (Curtius). Ожидалось, что сильный кислотный характер атомов водорода, присутствующих в TNC, облегчит синтез высших нитрокубанов (схема 1).

Таким образом, было установлено, что прямое нитрование TNC с помощью  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}_5$  приводит к получению слож-

ных смесей. К долгожданному прорыву привел новый метод так называемого межфазного нитрования [22]. Этот метод включает в себя замораживание на стеклянной подложке раствора анионной соли тетранитрокубана и последующее нанесение на его поверхность твердого  $\text{N}_2\text{O}_4$ . После достижения необходимого соотношения между реагентами стеклянная подложка размораживается.

В методике [23] TNC обрабатывали 1,5 эквивалентами натрийбистетрамethylсилиламида ( $\text{NaN}(\text{TMS})_2$ ) при  $-78^\circ\text{C}$  в смеси тетрагидрофурана и  $\alpha$ -метилтетрагидрофурана в соотношении 1:1, при этом образовывался (моно)

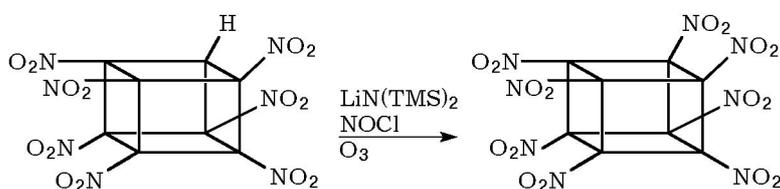


Схема 3

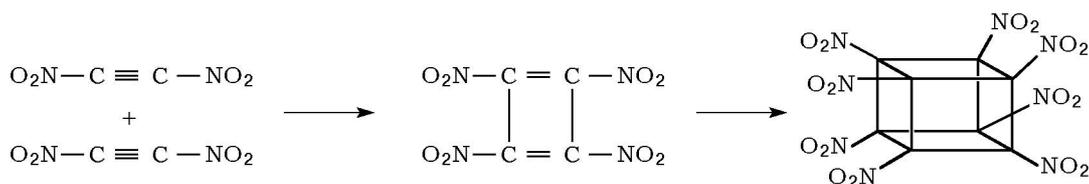


Схема 4

анион TNC. Раствор охлаждали до температуры между  $-125$  и  $-130$  °С. К получившейся сильновязкой жидкости добавляли N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в охлажденном изопентане, а затем азотную кислоту в охлажденном диэтилэфире. В результате получали пентанитрокубан (PNC). Увеличение концентрации NaN(TMS)<sub>2</sub> приводило сначала к образованию гексанитрокубана (HNC), а затем и гептанитрокубана (HrNC). Однако дальнейшее увеличение концентрации NaN(TMS)<sub>2</sub> не приводило к образованию ONC, и еще долгое время не удавалось его получить. По-видимому, это связано с высокой стабильностью аниона HrNC (схема 2).

В дальнейшем, принимая во внимание высокую кислотность HrNC, в работе [23] были использованы более мощные окислители, такие как хлористый нитрозил. Добавление избытка NOCl к раствору литиевой соли HrNC в дихлорметане при  $-78$  °С с последующей озонизацией при  $-78$  °С привело в конечном итоге к синтезу октанитрокубана (наиболее эффективного современного энергетического материала) с выходом  $45 \div 55$  %. Таким образом, ONC приобрел статус единственного нитрокубана, синтезированного за последние 18 лет (схема 3).

Октанитрокубан представляет собой стабильное твердое вещество белого цвета, растворимое в гексане и полярных органических растворителях. При атмосферном давлении ONC сублимируется без разложения при температуре  $200$  °С, его образцы в запаянных стеклянных ампулах не претерпели изме-

нений в течение 14 месяцев. Плотность одной из синтезированных полиморфных модификаций ONC равна  $1,979$  г/см<sup>3</sup>. Это значение все еще ниже расчетного, поэтому попытки синтеза более плотной модификации продолжаются.

В настоящее время ONC — сравнительно дорогое вещество, так как его синтез включает в себя большое количество стадий. Поэтому дальнейшие исследования направлены на снижение стоимости его синтеза. Одним из планируемых недорогих методов синтеза ONC является тетрамеризация динитроацетилена (схема 4).

Современные теоретические расчеты, проведенные в работе [24], показывают, что изменение свободной энергии в реакции превращения динитроацетилена в октанитрокубан характеризуется отрицательной величиной ( $-417$  кДж/моль), т. е. эта реакция термодинамически возможна.

1,2,5-оксадиазолы (фуразаны) [25] и их 2-оксиды [26] тоже являются многообещающими строительными блоками для создания высокоэффективных материалов. Это связано с высокой плотностью их молекулярных кристаллов, а также положительной теплотой образования, которая обусловлена присутствием активных атомов кислорода в кольце молекулы. Введение взрывоопасных групп в кольца фуразана и фуроксана позволяет повысить плотность и энергетику вещества. Полученный в ИОХ им. Н. Д. Зелинского 4,4-динитро-3,3'-диазенофуроксан (DNAF) яв-

ляется одним из многообещающих высокоэнергетических материалов на основе фуруксана [26]. Экспериментально определенная с помощью экстраполяции данных на прессованных (85,94 и 97 % от теоретического значения) образцах скорость детонации DNAF составляет  $\approx 10$  км/с при плотности монокристалла  $2,00$  г/см<sup>3</sup>, которая близка к плотности ONC. Синтез DNAF успешно осуществлен в три стадии из ключевого синтона 3-азидокарбонил-4-аминофуруксана. Однако, принимая во внимание низкую температуру разложения DNAF ( $127 \div 128$  °C) и особенно его высокую чувствительность к удару, ценность DNAF в сравнении с CL-20 и ONC еще предстоит доказать.

Высокоэнергетические материалы с высоким содержанием азота [27–29] становятся предметом перспективных исследований в области создания высокоэнергетических материалов, нацеленных на будущие нужды оборонного и космического секторов. Высокое содержание энергии в таких веществах связано с наличием соседствующих атомов азота, из которых образуется молекулярный азот ( $N \equiv N$ ). Такие превращения сопровождаются огромным выделением энергии благодаря значительному отличию средних энергий одинарной  $N-N$  (160 кДж/моль) и двойной  $N=N$  (418 кДж/моль) связей от средней энергии тройной связи  $N \equiv N$  (954 кДж/моль). Естественным следствием химической структуры высокоэнергетических материалов с высоким содержанием азота является то, что они генерируют большой объем газа ( $N_2$ ) в расчете на один грамм вещества, что делает их перспективными материалами для использования в экологически чистых газогенераторах.

Исследования в этом направлении начались с изучения относительно легко выделяемых материалов из класса азоттетразолятов и тетразинов. Установлено, что практический интерес представляют такие азотсодержащие вещества, как диаминоазодитетразин (ДААТ) [30, 31], дигидразинтетразин (ДНТz) [31, 32] и ряд солей азоттетразолята [33–35]. ДААТ, имеющий высокую положительную теплоту образования (1032 кДж/моль), рассматривается как потенциальный высокоэнергетический материал для применения в ракетных топливах и малочувствительных бризантных взрывчатых составах. Из тетразолятов с ДААТ конкурирует соль триаминогуанидина (теплота образования 560 кДж/моль) с приемлемыми харак-

теристиками по чувствительности. ДНТz может найти применение как экологически чистый компонент пиротехнических составов (см. табл. 1).

## НОВЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Гомолептические полиазотистые соединения — реальные кандидаты в класс перспективных высокоэнергетических материалов [36, 37]. Максимальное количество запасенной энергии в молекуле полиазотистого соединения реализуется при наличии наибольшего количества одинарных связей  $N-N$  в ее структуре. Для того чтобы получить в реальности полиазотистое соединение, необходимо, чтобы реакция его распада имела достаточно высокий энергетический барьер. Исследователи из Отдела научных исследований военно-воздушных сил США (AFOSR) изучали необычные полиазотистые соединения с целью создания новых ракетных топлив, которые по энергетическим параметрам могли бы превзойти криогенные системы на основе жидких водорода и кислорода. Квантово-механические расчеты показывают, что такие молекулы, как  $N_4$ ,  $N_5$ ,  $N_8$  и  $N_{10}$ , вполне могут существовать.

### Соединения $N_4$ , $N_5$

Для расчета энергетического барьера реакции диссоциации тетраэдрической конфигурации молекулы  $N_4$  на две молекулы  $N_2$  были применены правила Вудворда — Хофмана [38, 39]. Для осуществления реакции требуется, чтобы два электрона с наивысшей занятой молекулярной орбитали перешли на низшую свободную орбиталь. Теоретические расчеты показали, что в случае молекулы  $N_4$  энергетический барьер для таких переходов составляет приблизительно  $30 \div 50$  ккал/моль. Более высокая, чем в случае тринитротолуола (TNT), величина этого барьера указывает на возможность существования молекулы  $N_4$ . Однако предположение о том, что диссоциация молекулы  $N_4$  протекает в одну стадию, является чрезмерным упрощением. Скорее всего, диссоциация  $N_4$  будет протекать в несколько стадий. Кроме того, молекула  $N_4$  может существовать в других геометрических конфигурациях, отличных от конфигурации с тетраэдрической симметрией.

Большая часть этих конфигураций соответствует переходным состояниям. Принцип

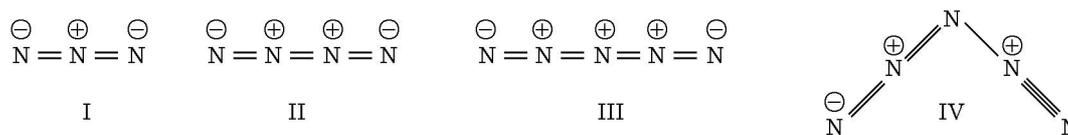


Схема 5

построения и уникальная резонансная стабилизация хорошо известного и чрезвычайно стабильного азидного аниона, в котором каждая связь N—N является двойной, навели на мысль о том, что, добавляя  $N^{1+}$  с четырьмя валентными электронами, можно сконструировать молекулу  $N_4$  и ион  $N_5^{1+}$  (см. схему 5).

В ряде квантово-химических исследований было показано, что тетраэдрическая конфигурация  $N_4^{1+}$  должна быть как стабильной, так и высокоэнергетической. Тем не менее, до сих пор нет работ, в которых был бы проведен синтез  $N_4^{1+}$  и убедительно доказано, что получена молекула именно  $N_4^{1+}$ .

Хотя согласно схеме 5 соединения  $N_4$  (II) и  $N_5^{1+}$  (III) содержат (так же, как азидный ион) только кумулированные линейные связи  $N=N$ , однако, в отличие от  $N_3^{1-}$  (I), в их структуре присутствуют расположенные рядом положительные заряды, что делает конфигурации  $N_4$  и  $N_5^{1+}$  энергетически невыгодными. Неэмпирические (*ab initio*) расчеты методами самосогласованного поля, связанных кластеров и с использованием многочастичной теории возмущений также предсказывают, что тетраэдрическая конфигурация  $N_4$  должна быть метастабильной [40].

Квантово-механические расчеты изомеров  $N_5^{1+}$  и  $N_5^{1-}$  в рамках теории возмущений Моллера — Плессета (FU)/6-31G(d) [41] показывают, что наиболее стабильная конфигурация  $N_5^{1+}$  с открытой цепью имеет симметрию  $C_{2v}$ . Анализ методом натуральных связевых орбиталей приводит к выводу, что стабильность этого катиона повышена из-за гиперконъюгации (см. схема 5, IV). Для  $N_5^{1+}$  ограничения, связанные с расположенными рядом положительными зарядами, могут быть преодолены, если рассматривать такие резонансные структуры (с симметрией  $C_{2v}$ ), в которых центральные связи N—N имеют порядок 1,5.

Механизм разложения соединения из пяти атомов азота ( $N_5$ ,  $N_5^{1-}$ ,  $N_5^{1+}$ ), его кластеров и их ионов изучался в работе [42]. В

ней проведены неэмпирические расчеты молекулярных орбиталей методом связанных кластеров CCSD(T) (coupled clusters single double and non-iterative triple method) с базисными наборами 6-31 + G(3dp) и aug-cc-pVTZ, а также расчеты с помощью методов, основанных на теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP. Эти исследования показали, что циклическая конфигурация аниона  $N_5^{1-}$  и конфигурация катиона  $N_5^{1+}$  с открытой цепью могут быть сравнительно стабильными по отношению к отрыву  $N_2$ , тогда как нейтральный радикал  $N_5$  вообще не может существовать в виде отдельной молекулы.

Технологический прорыв, достигнутый в Air Force Research Laboratory (AFRL, USA) при попытках «реализовать» молекулу  $N_5^{1+}$ , дал толчок к проведению исследований в области полиазотистых соединений. Важным открытием стал осуществленный в работе [43] синтез катиона  $N_5^{1+}$  в реакции  $N_2F$  и  $AsF_6^{1-}$  с  $HN_3$  в безводном растворе.  $N_5^{1+}AsF_6^{1-}$  — это высокоэнергетическое твердое вещество белого цвета, являющееся сильным окислителем:

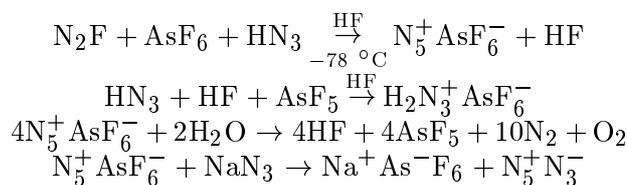


Схема 6

Это вещество мощно детонирует (давление детонации в четыре раза выше, чем у октогена), и по расчетам его удельный импульс ( $I_{sp}$ ) в два раза превышает значение  $I_{sp}$  современных монотоплив. В работе [43] удалось синтезировать также  $N_5^{1+}SbF_6^{1-}$ , обеспечив высокую чистоту и высокий выход. Эта соль оказалась стабильной вплоть до 70 °C и характеризуется слабой чувствительностью к удару в отличие от  $N_5^{1+}AsF_6^{1-}$ , которая нестабильна уже при комнатной температуре. Попытки перекристаллизовать это соединение из

раствора  $\text{SO}_2/\text{SO}_2\text{ClF}$  привели к получению новой соли  $\text{N}_5\text{F}$ , а именно  $\text{N}_5^{1+}\text{Sb}_2\text{F}_{11}^{1-}$ . Кристаллографические исследования подтвердили V-образную конфигурацию этих соединений. Рассчитанные методом B3LYP длины связей для  $\text{N}_5^{1+}[\text{N1}-\text{N2}-\text{N3}-\text{N2}-\text{N1}]$  составляют:  $r_1(\text{N1}-\text{N2}) = 1,11 \text{ \AA}$  и  $r_2(\text{N2}-\text{N3}) = 1,31 \text{ \AA}$ , а углы между связями —  $166,6^\circ$  ( $\text{N1}-\text{N2}-\text{N3}$ ) и  $110,3^\circ$  ( $\text{N2}-\text{N3}-\text{N2}$ ). Во многих научных коллективах предпринимаются также попытки получить  $\text{N}_8$  на основе соединения  $\text{N}_5^{1+}\text{AsF}_6^{1-}$ .

Открытие  $\text{N}_5^{1+}$  как третьего, состоящего только из атомов азота соединения, и первого полиазотного соединения, открытого за последние 100 лет, широко признано международным научным сообществом.

Для превращения  $\text{N}_5^{1+}\text{SbF}_6^{1-}$  в  $\text{N}_5^{1+}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^{1-}$  и  $(\text{N}_5)_2^+\text{SnF}_6^{1-}$  (схема 7) были использованы обменные реакции [44]. Последняя соль заслуживает особого внимания, так как она содержит два иона  $\text{N}_5^{1+}$  на один анион, демонстрируя, таким образом, возможность получения солей с контактирующими полиазотистыми катионами. Это является важной вехой на пути к конечной цели — синтезу стабильной ионной азотной среды. Ступенчатое разложение  $(\text{N}_5)_2\text{SnF}_6$  дает  $\text{N}_5\text{SnF}_5$ . Попытки выделить  $\text{FN}_5$ , образующийся при термоллизе  $(\text{N}_5)_2\text{SnF}_6$ , оказались неудачными: в результате получались только ожидаемые продукты разложения —  $\text{FN}_3$ , *транс*- $\text{N}_2\text{F}_2$ ,  $\text{NF}_3$  и  $\text{N}_2$ :

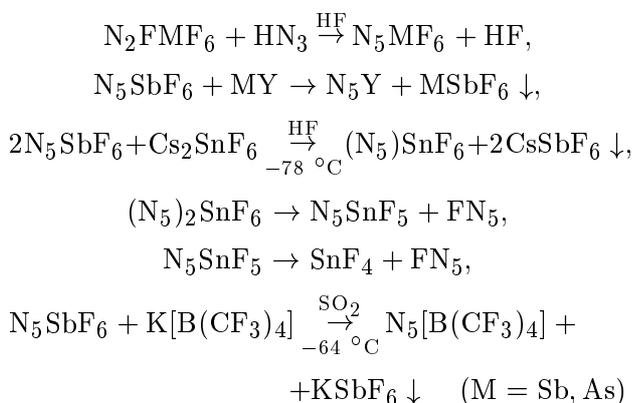


Схема 7

Наличие делокализованной электронной структуры у  $\text{N}_5^{1-}$ , по-видимому, предполагает более сильные N—N связи. В действительности, с точки зрения электронной структуры  $\text{N}_5^{1-}$  должен быть строительным блоком

для полиазотистых молекул. Однако его чрезмерная чувствительность (в сочетании с тем фактом, что он не может быть стабилизирован без большого делокализованного ароматического кольца) сделала его использование затруднительным.

### Соединение $\text{N}_6$

Молекула  $\text{N}_6$  может, по-видимому, оказаться другим интересным соединением со структурой предположительно бензольного типа, однако высокоточные расчеты с использованием метода QCISD (квадратичного конфигурационного взаимодействия с анализом однократно и дважды возбужденных конфигураций) показали, что такая структура не соответствует минимуму на поверхности потенциальной энергии. Для того чтобы повысить стабильность  $\text{N}_6$ , не уменьшая его способности аккумулировать высокую энергию, рассматривалось предложение по введению в его структуру других гетероатомов. Так, например, отталкивание между электронными парами смежных атомов азота может быть преодолено введением в структуру  $\text{N}_6$  атомов кислорода в 1,3,5-положения, приводящим к образованию координатных связей  $\text{N} \rightarrow \text{O}$ . Расчеты [45–47] предсказывают приемлемую стабильность  $\text{N}_6$  с активационным барьером  $\approx 40$  ккал/моль.

### $\text{N}_8$ — наиболее изученное высокоэнергетическое полиазотистое соединение

В настоящий момент основные усилия ученых сосредоточены на разработке реакционной схемы, которая позволила бы объединить  $\text{N}_5^{1+}$  и  $\text{N}_3^{1-}$  в отдельное нейтральное соединение  $\text{N}_8$  (в виде ионной соли  $\text{N}_5^{1+}\text{N}_3^{1-}$  или ковалентно связанного азидопентазола). Если бы такие соединения могли быть реализованы в стабильной форме, то они представляли бы собой монотоплива с удвоенным запасом энергии по сравнению с гидразином, который широко используется в двигателях верхних ступеней ракет и в двигателях космических кораблей. В работе [48] проведены неэмпирические расчеты по теории молекулярных орбиталей методами квадратичного конфигурационного взаимодействия QCISD(T)/6-31G(d) и связанных кластеров CCSD(T)/Double-z plus Polarization (DZP). Оптимизация геометрии выполнялась методом MP2/6-31G(d). Расчеты изомеров  $\text{N}_8$

показывают, что глобальному минимуму по энергии, по-видимому, соответствует структура азидопентазола, энергия которого на 13 и 18 ккал/моль ниже, чем соответственно у ациклического диазидилдиимида и циклического пентазольного (пятичленное кольцо, состоящее из атомов азота) аналога.

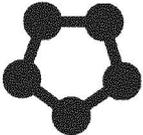
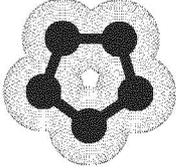
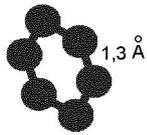
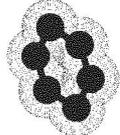
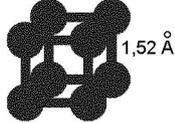
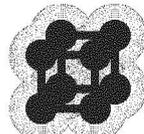
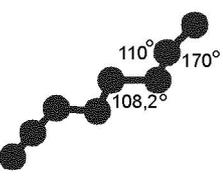
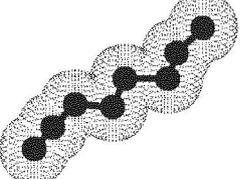
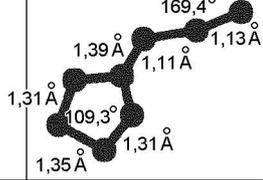
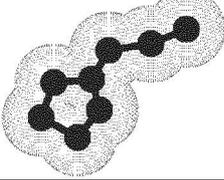
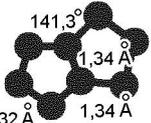
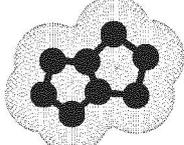
Азидопентазол характеризуется значительным энергетическим барьером, соответствующим замыканию кольца, и ожидается, что он будет стабильным по отношению к цикловерсии. В работе [49] также применялись неэмпирические методы расчета электронной структуры молекулярных систем для изучения трех изомеров  $N_8$ : октаазакубана, циклооктатетраена с симметрией  $D_{2d}$  и аналога пентазола, обладающего плоской бициклической формой. Оптимизация геометрии проводилась методами самосогласованного поля Хартри — Фока (HF-SCF), Меллера — Плессета второго порядка (MP2), а также методами конфигурационного взаимодействия (CISD) и связанных кластеров (CCSD) с использованием базисного набора DZP. Колебательные частоты и интенсивности полос ИК-спектра получены с помощью методов SCF и MP2. Хотя и кубан ( $C_8H_8$ ), и циклооктатетраен ( $C_8H_8$ ) уже были получены экспериментально, незамещенный пентазол никому еще не удалось синтезировать. Тем не менее, результаты анализа колебаний указывают на то, что все три азотных соединения, включая пентазол, соответствуют минимумам потенциальной энергии. Метастабильность приписана двум дополнительным  $p$ -электронам, присутствующим в первых двух соединениях, но не в пентазоле. Таким образом, поскольку все три минимума лежат очень высоко по отношению к энергии четырех молекул  $N_2$ , было заявлено о потенциальной возможности использования названных соединений в качестве материалов с высоким энергосодержанием.

Расчеты стабильности  $N_8$  [50] указывают на то, что если бы это соединение удалось синтезировать, то при его диссоциации на четыре молекулы  $N_2$  выделялось бы порядка  $(530 \pm 50)$  ккал/моль. Поверхности потенциальной энергии для реакции синтеза, реакции разложения  $N_8(C_S) \rightarrow N_5^+ + N_3^-$  и реакции изомеризации  $N_8(C_S)$  в  $N_8(C_{2h})$  исследовались в работе [51] методом теории функционала плотности (DFT). Высота энергетического барьера для прямой реакции разложения  $N_8(C_S) \rightarrow N_5^+ + N_3^-$

составила 23,4 ккал/моль, а для обратной реакции — 2,0 ккал/моль. Высота барьера для реакции изомеризации  $N_8(C_S)$  в  $N_8(C_{2h})$  найдена равной 4,0 ккал/моль при использовании методов QCISD/6-311 + G\* и B3LYP/6-311 + G\*. В работе [46] также представлены переходные состояния для различных взаимопревращений и диссоциативных реакций, чтобы оценить стабильность комплексов  $N_5^+$  и  $N_3^-$ . Расчет методами B3LYP/aug-cc-pVDZ (augmented double polarized valence) и MBPT(2)/aug-cc-pVDZ показал, что минимумам энергии соответствуют семь конфигураций: пять диазидилдиазенов и два диазидиламинонитрена, или комплекса  $N_3-N_5$ . Расчет (в одной точке) свободной энергии Гиббса методом CCSD(T)/aug-cc-pVDZ определенно указывает на то, что при использовании более точных теоретических подходов из пяти диазидилдиазенов минимумам соответствуют только четыре конфигурации. Для диазидилдиазенов отрыв  $N_2$  от одной из концевых азидильных групп настолько же вероятен, как и отрыв обеих азидильных групп. Таким образом, получение  $N_8$  в ковалентно связанной форме из  $N_5^+$  и  $N_3^-$  будет представлять значительные трудности, так как величина барьера распада для наиболее вероятного продукта составляет всего 18 ккал/моль. Скорее всего, за фрагментацией последует взаимная нейтрализация.

В работе [52] представлено теоретическое исследование диссоциации  $N_8$  в виде октаазапенталена (I) на четыре молекулы  $N_2$  с помощью метода многоконfigurационного самосогласованного поля (MC-SCF) и метода MP2. Реакция протекает через изомеризацию (I) в азидопентазол (II), который затем напрямую диссоциирует на четыре молекулы  $N_2$ . Расчеты позволили определить относительные энергии для конфигураций I, II, а также для двух переходных состояний, через которые протекает реакция диссоциации, и показали, что конфигурация II на 13 ккал/моль стабильнее, чем конфигурация I. Рассчитанная величина барьера диссоциации  $N_8$  на четыре молекулы  $N_2$  составила 19 ккал/моль. Неэмпирическое исследование полностью оптимизированных структур тринадцати изомеров  $N_8$  методами HF/6-31G(d) и MP2/6-31G опубликовано в работе [53]. Эти изомеры представляют собой азотные аналоги различных углеводородных скелетов: 1,2-дигидропентален, циклооктатетраен (конфор-

Т а б л и ц а 2  
Гомолептические полиазотные соединения,  
которые предстоит синтезировать

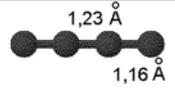
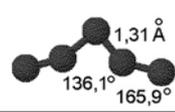
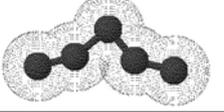
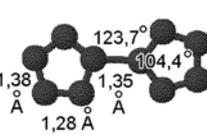
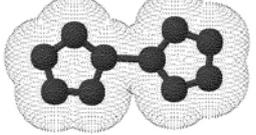
Формула молекулы	Шаростержневая модель	Электронные облака
N <sub>4</sub>	 1,45 Å	
N <sub>5</sub>		
N <sub>6</sub>	 1,3 Å	
N <sub>8</sub>	 1,52 Å	
N <sub>8</sub>	 110° 170° 108,2°	
N <sub>8</sub>	 1,39 Å 1,11 Å 1,13 Å 1,31 Å 1,35 Å 1,31 Å 109,3°	
N <sub>8</sub>	 141,3° 1,34 Å 1,34 Å 1,32 Å	

мазия «ванна»), баррелендицикло[2,2,2]окта-2,5,7-триен, дицикло[4,2,0]окта-2,4,7-триен (C<sub>2</sub> и C<sub>2v</sub>), трицикло[3,3,0,0<sup>2,6</sup>]окта-3,7-диен, тетрацикло[4,2,0,0<sup>2,4</sup>,0<sup>3,5</sup>]окта-7-ен, анти-трицикло[4,2,0,0<sup>2,5</sup>]окта-2,6-диен, синтрицикло[4,2,0,0<sup>2,5</sup>]окта-2,6-диен, кунеан, октадивален, циклооктатетраен (конформация «корона») и кубан. В базисе HF/6-31(d) на гиперповерхности потенциальной энергии (с помощью расчетов колебательных частот на тех же уровнях теории) обнаружены двенадцать локальных минимумов. Влияние электронной корреляции на различные стационарные точечные структуры изучалось методом MP2/6-31G(d). Только одиннадцать изомеров N<sub>8</sub> оказались стабильными (все, кроме барреленбицикло[2,2,2]окта-2,5,7-триена и циклооктатетраена (конформация «корона»)). Расчеты методом MP2/6-31G(d) предсказывают, что в результате диссоциации этих изомеров на соответствующие четыре молекулы N<sub>2</sub> выделится порядка 247 ÷ 478 ккал/моль (с учетом поправки на энергию нулевых колебаний). Самая низкая частота колебаний предсказана обоими методами (MP2/6-31G(d) и HF/6-31G(d)) для N<sub>8</sub>-кубана, который имеет самую высокую энергетическую устойчивость и является стабильной молекулой.

В работе [54], помимо октаазакубана (симметрия Q<sub>h</sub>, 1), дополнительно исследованы две новые конфигурации, не содержащие двойных связей N—N, с симметрией D<sub>2h</sub> (2) и C<sub>2v</sub> (3) соответственно. Конфигурация с симметрией C<sub>2v</sub> может быть приписана октаазакубану. Для него были проведены оценки энергий в одной точке методами CISD+Q/DZP (с геометрией CISD/DZP) и CCSD(T)/DZP (с геометрией CCSD/DZP). Также были рассчитаны для N<sub>8</sub> колебательные частоты и соответствующие интенсивности полос ИК-спектра с помощью методов SCF, MP2 и DFT. Результаты расчетов показывают, что оба новых изомера соответствуют минимумам на гиперповерхности потенциальной энергии N<sub>8</sub> и имеют более высокую энергию, чем изомеры, содержащие двойные связи N—N. В работе [55] описаны расчеты с помощью метода CAS-SCF при учете всех возможных конфигураций активного пространства орбиталей для кубической формы N<sub>8</sub> и изучена реакция разложения N<sub>8</sub> (N<sub>8</sub> → 4N<sub>2</sub>) в симметрии D<sub>4h</sub>.

Расчеты с тремя различными базисными наборами показали, что для N<sub>8</sub> энергеты-

Таблица 3  
Синтезированные и охарактеризованные  
гомолептические полиазотные соединения

Формула молекулы	Шаростержневая модель	Электронные облака
$N_2$		
$N_3^-$		
$N_4$		
$N_5^+$		
$N_{10}$		

деление составляет  $\approx 526$  ккал/моль, а активационный барьер реакции диссоциации равен 159 ккал/моль. Расчеты с помощью методов MC-SCF и теории возмущений второго порядка в активном пространстве орбиталей (CASPT2), проведенные в работе [56], продемонстрировали возможность изомеризации кубической конфигурации  $N_8$  в плоскую бициклическую структуру (аналогичную пентазолу). На поверхности потенциальной энергии обнаружены пять локальных минимумов и определены энергии переходных состояний между каждыми двумя соседними минимумами. Результаты расчетов показывают, что все стадии процесса изомеризации (за исключением одного) могут протекать через ряд переходных состояний с умеренно высокими энергетическими барьерами (10 ÷ 20 ккал/моль).

Результаты исследований [49], проведенных на самом высоком теоретическом уровне, показывают, что энергия конфигурации, аналогичной пентазолу, на  $\approx 225$  ккал/моль выше, чем у четырех молекул  $N_2$ , и в то же самое время на 198 ккал/моль ниже, чем у октаазакубана, и на 35 ккал/моль ниже, чем у конфигурации с симметрией  $D_{2d}$ . Неэмпирические расчеты и расчеты методом DFT показывают, что молекулы типа  $N_n$ , построенные из

пентазольных блоков, будут соответствовать критериям ароматичности так же, как фуран и пиррол. Ожидается, что такой циклопентаденильный анион, как октаазапентален (с 10  $\pi$ -электронами), также будет обладать ароматичностью, приводящей к высокой стабильности.

### Соединение $N_{10}$

Существуют предположения, что короткоживущий анион  $N_5^{1-}$  можно стабилизировать за счет взаимодействия с катионом  $N_5^{1+}$ , реализуя тем самым молекулу  $N_{10}$ . В работе [57] утверждается, что мостиковая связь N—N в  $N_{10}$  может быть удивительно сильной исходя из величины энергетического барьера (93 ккал/моль) для распада  $N_{10}$  на две половины ( $N_5$ ). Это также облегчит вращение одного кольца по отношению к другому, позволяющее достичь устойчивой конфигурации. Конструирование  $N_{10}$  из  $N_5^{1+}$  и  $N_5^{1-}$  рассматривалось также с помощью методов MP2 и DFT-B3LYP. На основе квантово-химических расчетов в работе [57] показано, что  $N_{10}$  (или дипентазол), если бы его удалось получить, содержал бы как одинарные, так и двойные связи и был бы метастабильным. Каждый из его двух пентазольных ионов ( $N_5^{1+}$  и  $N_5^{1-}$ ) предполагается плоским и расположен перпендикулярно другому. Согласно расчетам мостиковая связь между ионами должна быть сильной, оставаясь при этом достаточно гибкой, чтобы позволить им двигаться друг относительно друга. Неэмпирические расчеты и расчеты методом DFT также указывают, что для  $N_{10}$  конфигурация дипентазола с симметрией  $D_{2d}$  соответствует минимуму с наименьшей энергией. В то же время эта конфигурация имеет запас энергии выше, чем пять молекул  $N_2$  (на 260 ккал/моль). Энергии, рассчитанные для недеформированных молекул методом DFT и на основе инкрементной схемы, в среднем различаются на  $\pm 2,6$  ккал/моль. О синтезе молекул  $N_5$  и  $N_{10}$  сообщено в работе японских исследователей [58].

### $N_{12}$ , $N_{14}$ , $N_{16}$ , $N_{18}$ и $N_{20}$ — потенциальные высшие аналоги высокоэнергетических материалов на основе полиазотистых соединений

В работе [59] проведены неэмпирические расчеты методом молекулярных орбиталей

Таблица 4

Ключевые синтоны для синтеза новых неизвестных полиазотных соединений

Формула молекулы	Шаростержневая модель	Электронные облака	Формула молекулы	Шаростержневая модель	Электронные облака
$\text{NaN}_5$			$\text{N}_5\text{B}(\text{CF}_3)_4$		
$\text{Mg}(\text{N}_5)_2$			$(\text{N}_5)_2\text{SnNF}_6$		
$\text{N}_5\text{SbF}_6$					

(HF/6-31G(d)) для соединений типа  $\text{N}_n$  ( $n = 12, 10, 8$ ) и предложен качественный механизм для взаимопревращений  $\text{N}_{12} \rightarrow \text{N}_{10} + \text{N}_2$  и  $\text{N}_{10} \rightarrow \text{N}_8 + \text{N}_2$  с позиций метода валентных связей. Энергия связи кластеров азота (малого и среднего размера:  $\text{N}_8, \text{N}_{10}, \text{N}_{12}, \text{N}_{14}, \text{N}_{16}, \text{N}_{20}$  и  $\text{N}_{24}$ ) изучалась в работе [53] с помощью квантово-химических расчетных методов различного уровня. Результаты расчетов показывают, что энергии связей N—N в полиазотистых кластерах выше, чем стандартная энергия одинарной связи N—N, но ниже, чем стандартная энергия двойной связи N=N. Оказалось, что с точки зрения суммарной энергии связей соединение  $\text{N}_{20}$  является наиболее стабильным среди этих кластеров.

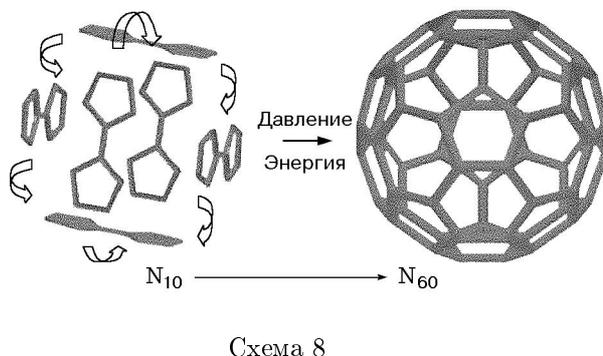
Каркасная структура молекулы  $\text{N}_{18}$  с

симметрией  $\text{C}_{2v}$  была оптимизирована с помощью следующих методов: ограниченного метода Хартри — Фока (RHF/4-31G\*), RHF/6-31G\*, DFT(B3LYP, B3P86, BNLYP)/6-31G\* и MP2(full)/6-31G\*. Гармонические колебательные частоты и соответствующие им интенсивности полос инфракрасного и рамановского спектров были рассчитаны с помощью методов RHF/4-31G\*, RHF/6-31G\*, а также метода B3P86/6-31G\*. Исследованная каркасная структура соответствует локальному минимуму на гиперповерхности потенциальной энергии, при этом ее стабильность сравнима со стабильностью додекаэдрической конфигурации молекулы  $\text{N}_{20}$ . Расчеты показывают, что энергия конфигурации  $\text{N}_{18}$  с симметрией  $\text{C}_{2v}$  на  $\approx 50$  ккал/моль выше, чем у девяти молекул  $\text{N}_2$ .

Т а б л и ц а 5  
Другие стабилизированные полиазотные молекулы с высоким содержанием азота

Формула молекулы	Шаростержневая модель	Электронные облака
$N_6O_3$		
$N_3H_3$		
$N_3H_3$		
$N_3H_3$		
$C_3N_6O_6$		

Получающаяся в результате структура также свидетельствует об ароматичности сопряженных пятиугольников, которая может стабилизировать каркасные полиазотистые кластеры. Для расчетов молекулы  $N_{20}$  по теории молекулярных орбиталей использовались как эмпирический (STO-3G), так и полуэмпирический (INDO) методы. Устойчивость исследованной каркасной структуры оказалась сравнимой с устойчивостью додекаэдрической молекулы  $N_{20}$ . Оптимизированные длины связей между ближайшими атомами азота (N—N), а также



большая часть расчетных термодинамических данных, аппроксимированных обоими методами, были близки друг к другу. Возможные значения энтальпии образования  $\Delta H_a^\circ$  и энергии гипса  $\Delta G_a^\circ$  для реакции атомизации доказывают, что  $N_{20}$  — устойчивое соединение.

### $N_{60}$ — сверхмощный высокоэнергетический материал будущего

Молекула  $C_{60}$  (фуллерен) существует, почему нельзя допустить существование молекулы  $N_{60}$ ?

В настоящее время  $N_{10}$  рассматривается в качестве ключевого полиазотистого соединения, которое могло бы стать строительным блоком для конструирования азотных аналогов фуллеренов, содержащих от 32 до 600 атомов углерода. Так как атомы азота обычно образуют три связи, то никто ранее не исследовал возможность создания азотного фуллерена, что теперь кажется странным.

Согласно работе [57] существует возможность соединения под воздействием сверхвысокого давления шести молекул  $N_{10}$  в 60-атомную молекулу (по примеру фуллерена на основе углерода), имеющую форму футбольного мяча. Предложенный в работе [57] способ синтеза  $N_{60}$  представлен на схеме 8. При разрыве прочных связей молекулы  $N_{60}$  должно выделиться огромное количество энергии.

Расчеты показывают, что молекула  $N_{60}$  имеет три полосы поглощения в ИК-спектре вблизи частот 608 (56), 701 (94) и 1153 (4)  $cm^{-1}$ . Согласно работе [50] плотность  $N_{60}$  лежит в диапазоне  $2,25 \div 2,67$  г/см<sup>3</sup>, а энтальпия образования ( $\Delta H_f$ ) равна приблизительно 546 ккал/моль. Предсказывается, что при распаде  $N_{60}$  на 30 молекул  $N_2$  энерговыделение составит  $\approx 2400$  ккал/моль.

Таблица 6

Характеристики полиазотных соединений в сравнении с традиционными высокоэнергетическими материалами

Вещество	Формула	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Теплота образования, ккал/моль	Скорость детонации, км/с	Давление детонации, ГПа
Октоген	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	1,9	28,0	9,1	39,0
CL-20	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	2,00	109,8	9,4	42,0
DNAF	C <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	1,91	159,1	10,0	50,0
ONC	C <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	2,1	111,0	10,1	50,0
N <sub>4</sub>	N <sub>4</sub>	1,752	268,7	13,24	77,02
N <sub>5</sub> <sup>1+</sup>	N <sub>5</sub>	1,85	350	12,51	73,95
N <sub>6</sub>	N <sub>6</sub>	1,974	345,58	14,04	93,32
N <sub>8</sub>	N <sub>8</sub>	2,151	406,69	14,86	108,39
N <sub>10</sub>	N <sub>10</sub>	2,211	473,42	12,08	58,05
N <sub>12</sub>	N <sub>12</sub>	2,283	579,82	12,53	64,07
N <sub>60</sub>	N <sub>60</sub>	2,67	546	17,31	196,0

С использованием уравнений состояния BKW (Becker — Kistiakowsky — Wilson) и ESP (effective spherical potential) для N<sub>60</sub> были рассчитаны параметры детонации Чепмена — Жуге (азот рассматривался как основной продукт разложения), которые подтвердили перспективность N<sub>60</sub> как высокоэнергетического материала. Шаростержневые модели потенциальных полиазотистых соединений, рассчитанные с помощью известных алгоритмов (Advanced Chemistry Development (ACD) — Chem sketch 133, www.acdlabs.com), представлены в табл. 2–5. Рассчитанные [50–60] характеристики полиазотистых соединений в сравнении с традиционными высокоэнергетическими материалами приведены в табл. 6.

## ВЫВОДЫ

Несмотря на большое количество теоретических исследований, указывающих на стабильность полиазотистых соединений, до сих пор не удалось осуществить широкомасштабный синтез новых соединений такого вида. Исключением служат немногочисленные успешные работы по синтезу N<sub>5</sub><sup>1+</sup>, N<sub>4</sub> и N<sub>10</sub>, выполненные американскими и японскими исследователями. Синтез N<sub>5</sub><sup>1+</sup> открыл новые перспективы для проведения исследований и раз-

работок в области полиазотистых соединений. Предложенный способ синтеза N<sub>60</sub> (основанный пока на воображении) может быть реализован в ближайшем будущем. Такое соединение, имеющее специфическую геометрическую структуру, является основным кандидатом на роль топлива для сверхзвуковых летательных аппаратов. Из-за характера образуемых азотом связей энергия разложения таких необычных соединений будет ошеломляющей. Полиазотистые соединения, если их удастся синтезировать в больших количествах, могут радикально изменить технологии высокоэнергетических ракетных топлив и взрывчатых веществ. Следует отметить, что, хотя названные новые высокоэнергетические материалы имеют неоспоримые достоинства, системы на основе перхлората аммония и октогена по-прежнему доминируют. Еще требуется решить проблемы, связанные с совместимостью новых энергетических материалов с другими компонентами топлив. Очевидно, что для решения задач будущего нужны сверхмощные энергетические материалы. Однако для того, чтобы сделать такие материалы реальностью, необходимо развивать новые технологии. Чтобы синтез новых высокоэнергетических материалов был оправдан с экономической точки зрения, следует осуществить глобальный технологический прорыв.

Авторы благодарят доктора Т. Мукунда-на за советы и предложения и выражают признательность Х. Мутхураджану (Armament Research and Development Establishment, Пуна) за техническую помощь в подготовке статьи.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Bottaro J. C.** Recent advances in explosives and solid propellants // *Chem. Ind.* 1996. P. 249–252.
2. **Bottaro J. C., Penwell P. E., Schmitt R. J.** 1,1,3,3-tetraoxo-1,2,3-triazapropane anion, a new oxy anion of nitrogen: The dinitramide anion and its salts // *J. Amer. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 9405–9410.
3. **Schoyer H. F. R., Schnorhk A. J., Korting P. A. O. G., Van Lit P. J.** First experimental results of HNF/Al/GAP solid propellants // *AIAA Paper N 97-3131.* 1997.
4. **Schoyer H. F. R., Schnorhk A. J., Korting P. A. O. G., et al.** High performance propellants based on hydrazinium nitroformate // *J. Propulsion Power.* 1995. V. 11, N 4. P. 856–869.
5. **Frenkel M. B., Grant L. R., Flanagan J. E.** Historical development of glycidyl azide polymer // *J. Propulsion Power.* 1992. V. 18. P. 560–563.
6. **Chen J. K., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials 54: Kinetics and near surface products of azide polymers AMMO, BAMO and GAP in simulated combustion // *Combust. Flame.* 1991. V. 87. P. 157–168.
7. **Nair J. K., Satpute R. S., Mukundan T., et al.** Synthesis and characterization of bis-azido methyl oxetane (BAMO), its precursors, polymer and copolymer with THF // *Defence Sci. J.* 2002. V. 52. P. 147–156.
8. **Kimura E., Oyumi Y.** Effects of polymerization ratio of BAMO/NMMO and catalyst on sensitivity and burning rate of HMX propellant // *Propellants, Explosives and Pyrotechnics.* 1995. V. 20, N 4. P. 215–221.
9. **Arber A., Bagg G., Colcough E., et al.** Novel energetic polymers prepared using dinitrogen pentoxide chemistry // *Proc. of the 21st Intern. Annual Conf. of ICT, Germany,* 1990. 3/1–3/11.
10. **Earl R. A., Douglas R.** Synthesis of energetic prepolymers // *US ONR Report. ADA 13770.* 1985.
11. **Stogkovic B., Stojanovic N.** Synthesis of nitroacetal plasticizers // *Nanocno-Tech. Pvegl.* 1990. V. 40. P. 41–46.
12. **Shipp K. G., Hill M. E.** Acetal preparation in sulfuric acid // *J. Org. Chem.* 1966. V. 31. P. 853–859.
13. **Coburn M. D.** Synthesis of 2-nitroalkyl vinyl ethers // *Synthesis.* 1977. P. 570–572.
14. **Nielsen A. T., Chafin A. P., Christian S. L., et al.** Synthesis of caged nitramine explosives // *Tetrahedron.* 1998. V. 54. P. 11793–11812.
15. **Geetha M., Nair U. R., Sarwade D. B., et al.** Studies on CL-20: The most powerful high energy material // *J. Thermal Analysis and Calorimetry.* 2003. V. 73. P. 913–922.
16. **Sollott G. P., Alster J., Gilbert E. E., Slagg N.** Research towards novel energetic materials // *J. Energ. Mater.* 1986. V. 4. P. 5–28.
17. **Alster J., Sandus O., Gentner R., et al.** Calculation of molecular properties for polynitrohedranes molecules // *Working Group Meeting on High Energy Compounds.* Hilton Head, SC, 1981.
18. **Астахов А. М., Степанов Р. С., Бабушкин А. Ю.** К вопросу о параметрах дегонации октанитрокубана // *Физика горения и взрыва.* 1998. Т. 34, № 1. С. 93–95.
19. **Chin C. G., Cuts H. W., Masamune S. J.** Strained systems: Cubane // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1966. P. 880–882.
20. **Basher-Hashmi A.** Photochemical carboxylation of cubanes // *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.* 1993. V. 32. P. 612–613.
21. **Basher-Hashmi A., Li J., Gelber N., Ammon H.** Photochemical functionalization of cubanes // *J. Org. Chem.* 1995. V. 60. P. 698–702.
22. **Tani K., Lukin K., Eaton P. E.** Nitration of organolithiums and grignards with dinitrogen tetraoxide, success at melting interfaces // *J. Amer. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 1476–1477.
23. **Zhang M. X., Eaton P. E., Gilardi R.** Hepta-octanitrocubanes // *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.* 2000. V. 39, N 2. P. 401–404.
24. **Politzer P., Lane P., Wiener J. J. M.** Carbocyclic and heterocyclic cage compounds and their building blocks. Stamford, CN: JAI Press, 1999. P. 73–85.
25. **Zelenin A. K., Trudell M. L.** A two step synthesis of diamino furazan and synthesis of N-monoarylmethyl and N, N'-diarylmethyl derivatives // *J. Heterocyclic Chem.* 1997. V. 34. P. 1057–1060.
26. **Ovchinnikov I. V., Makhova N. N., Khemel'niskii L. I., et al.** Dinitro-diazonofuroxan as a new energetic explosive // *Dokl. Chemistry (Dokl. USSR Acad. of Sci.).* 1998. V. 359. P. 67–70.
27. **Chavez D. E., Hiskey M. A.** 1,2,4,5-tetrazine based energetic materials // *J. Energ. Mater.* 1999. V. 17. P. 357–377.
28. **Chavez D. E., Hiskey M. A., Gilardi R. D.** 3,3-azobis (6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel high nitrogen energetic materials // *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.* 2000. V. 39. P. 1791–1793.
29. **Hiskey M. A., Chavez D. E., Naud D. L., et al.** Progress in high nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics // *Proc.*

- of the 27th Intern. Pyrotechnic Seminar. Grand Junction, USA, 2000. P. 3–14.
30. **Kerth J., Lobbecke S.** Synthesis and characterization of 3,3-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT: A new promising nitrogen rich compound // *Propellants, Explosives, and Pyrotechnics*. 2002. V. 27. P. 111–118.
  31. **Sivabalan R., Talawar M. B., Asthana S. N., et al.** Synthesis and characterization of high nitrogen content high energy materials // *Proc. of the 4th Intern. Symp. on High Energy Materials and Exhibits*, November 17–19 2003, Pune, India. P. 184–191.
  32. **Chavez D. V., Hiskey M. A.** High nitrogen pyrotechnic compositions // *J. Pyrotechnics*. 1998. V. 7. P. 11–13.
  33. **Hiskey M. A., Goldman N., Stine J. R.** High nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate // *J. Energ. Mater.* 1998. V. 16. P. 119–127.
  34. **Peng Y. L., Wong C. W.** Preparation of guanidinium azotetrazolate // *US Pat.* N 5,877,300, March 2, 1999.
  35. **Hammerl A., Klapotke T. M., Noth H., et al.**  $[\text{N}_2\text{H}_5]^{2+} [\text{N}_4\text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{CN}_4]^{2-}$ : A new high-nitrogen high-energetic materials // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 3570–3675.
  36. **Engelke R.** Ab initio calculations of ten carbon/nitrogen cubanoids // *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 2961–2967.
  37. **Glukhovtsev M. N., Jiao H., Schleyer P. V. R.** Besides  $\text{N}_2$ , what is the most stable molecule composed only of nitrogen atoms? // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35, N 24. P. 7124–7133.
  38. **Korkin A. A., Balkova A., Bartlett R. J., et al.** The 28 electron tetra atomic molecules  $\text{N}_4$ ,  $\text{CN}_2\text{O}$ ,  $\text{BFN}_2$ ,  $\text{C}_2\text{O}_2$ ,  $\text{B}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CBFO}$ ,  $\text{C}_2\text{FN}$  and  $\text{BNO}_2$  challenges for computational and experimental chemistry // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 5702–5714.
  39. **Yarkony D. R.** Theoretical studies of spin-forbidden relation less decay in polyatomic systems: insights from recently developed computation methods // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 5406–5611.
  40. **Lauderdale W. J., Stanton J. F., Bartlett R. J.** Stability and energetics of metastable molecules: tetraazatetrahydrane ( $\text{N}_4$ ), hexaazabenzene ( $\text{N}_6$ ), and octaazacubane ( $\text{N}_8$ ) // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96, N 3. P. 1173–1178.
  41. **Wang X., Hu H. R., Tian A., et al.** An isomeric study of  $\text{N}_5^+$ ,  $\text{N}_5$ , and  $\text{N}_5^-$ : A Gaussian-3 investigation // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 329, N 5–6. P. 483–489.
  42. **Nguyen M. T., Ha T. K.** Decomposition mechanism of the polynitrogen  $\text{N}_5$  and  $\text{N}_6$  clusters and their ions // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 335, N 3–4. P. 311–320.
  43. **Christe K. O., Wilson W. W., Sheehy J. A., Boatz J. A.**  $\text{N}_5^+$ : A novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material // *Angew. Chem., Intern Ed. Engl.* 1999. V. 38, N 13/14. P. 2004–2009.
  44. **Wilson W. W., Vij A., Vij V., et al.** Polynitrogen chemistry: Preparation and characterization of  $(\text{N}_5)_2\text{SnF}_6$ ,  $\text{N}_5\text{SnF}_5$  and  $\text{N}_5\text{B}(\text{CF}_3)_4$  // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. P. 2840–2844.
  45. **Bartlett R. J.** Exploding the mysteries of nitrogen // *Chem. Ind.* 2000. V. 4. P. 140–143.
  46. **Fau S., Bartlett R. J.** Possible products of the end-on addition of  $\text{N}_3^-$  to  $\text{N}_5^+$  and their stability // *J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 105, N 16. P. 4096–4106.
  47. **Stanton J. F., Bartlett R. J.** // *Rev. in Comput. Chem.*; V. 5 / D. Boyd, K. Lipkowitz (Eds). New York: VCH, 1994. P. 65–169.
  48. **Nguyen M. T., Ha T. K.** Azidopentazole is probably the lowest-energy  $\text{N}_8$  species. A theoretical study // *Chem. Ber.* 1996. V. 129, N 10. P. 1157–1159.
  49. **Leininger M. L., Sherrill C. D., Schaefer H. F.**  $\text{N}_8$ : A structure analogous to pentalene, and other high-energy density materials // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99, N 8. P. 2324–2328.
  50. **Engelke R., Stine J. R.** Is  $\text{N}_8$  cubane stable? // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94, N 15. P. 5689–5694.
  51. **Li Q. S., Wang L. J.** Theoretical studies on the potential energy surfaces of  $\text{N}_8$  clusters // *J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 105, N 10. P. 1979–1982.
  52. **Gagliardi L., Evangelisti S., Bernhardsson A., et al.** Dissociation reaction of  $\text{N}_8$  azapentalene to  $4\text{N}_2$ : A theoretical study // *Intern. J. Quant. Chem.* 2000. V. 77, N 1. P. 311–315.
  53. **Sun K. C., Chen C.** Ab initio study of various structures of  $\text{N}_8$  // *Huoyao Jishu*. 1997. V. 13, N 1. P. 1–23.
  54. **Tian A., Ding F., Zhang L., et al.** New isomers of  $\text{N}_8$  without double bonds // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101, N 10. P. 1946–1950.
  55. **Evangelisti S., Gagliardi L.** A complete active-space self-consistent-field study on cubic  $\text{N}_8$  // *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D*. 1996. V. 18D, N 12. P. 1395–1405.
  56. **Gagliardi L., Evangelisti S., Widmark P. O., Roos B. O.** A theoretical study of the  $\text{N}_8$  cubane to  $\text{N}_8$  pentalene isomerization reaction // *Theor. Chem. Acc.* 1997. V. 97, N 1–4. P. 136–142.
  57. **Manaa M. R.** Toward new energy-rich molecular systems: from  $\text{N}_{10}$  to  $\text{N}_{60}$  // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 331. P. 262–268.
  58. **Matsunaga T., Ohana T., Nakamura T., et al.** Polynitrogen compounds and their manufacture // *Jpn Kokai Tokyo koho JP 110 43315 A2* 1999; *Chem. Abst.* N 130: 198519.

59. **Klapotke T. M., Harcourt R. D.** The interconversion of  $N_{12}$  to  $N_8$  and two equivalents of  $N_2$  // *Theochem.* 2001. V. 541. P. 237–242.
60. **Haskins P. J., Fellows J., Cook M. D., Wood A.** Molecular level studies of poly-nitrogen explosives // 12th Intern. Detonation Symp., August 11–16. 2002. [www.intdetsymp.org/detsymp2002/PaperSubmit/FinalManuscript/pdf/Haskins-102.PDF](http://www.intdetsymp.org/detsymp2002/PaperSubmit/FinalManuscript/pdf/Haskins-102.PDF).

*Поступила в редакцию 8/IV 2004 г.*

---